

UDC 541.18.045

WATER PURIFICATION FROM NITRITE BY THE ENHANCED ULTRAFILTRATION METHOD

Viktoriia V. Konovalova¹, Ganna A. Pobigay¹, Anatoliy. F. Burban¹, Andriy. V. Lapinsky²¹National University "Kyiv-Mohyla Academy", Skovorody str, 2, Kyiv, 04070, Ukraine²National Technical University of Ukraine "Ihor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37 Beresteyskyi Ave., Kyiv, 03056, Ukraine

Received 6 March 2024; accepted 20 June 2024; available online 20 October 2024

Abstract

Commercial polyethersulfone membranes were modified to hydrophilize the surface and improve their transport properties for the nitrite removal process. The nitrites removal method from aqueous solutions is based on their ability to form complex due to binding with amino groups of the water-soluble polymer polyethyleneimine (PEI) in an acidic medium. The complex was separated using the modified membrane in the process of enhanced ultrafiltration. The surface of polyethersulfone membranes was modified using dopamine and polyacrylic acid in order to obtain a charged membrane surface, increase the water permeability coefficient, and improve transport properties. Modification conditions were established as the concentration of dopamine solution 10 mg/ml, pH = 8, T = 298 K, duration of modification 20 h, concentration of polyacrylic acid 0.5 wt.%, T = 298 K, duration of modification 2 h in the presence of EDAC. The effectiveness of the modification, the presence of new functional groups, and the change in surface morphology as a result of the modification were confirmed by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and atomic force microscopy. The changes in the zeta potential of the membrane surface before and after modification were evaluated. The modification of the membranes leads to an increase in the mass transfer coefficient by 1.65 times and the water permeability coefficient by 1.2 times. The effect of pH, PEI concentration, and the presence of chlorides and sulfates on the process of nitrite extraction from solutions during ultrafiltration was studied. The optimal conditions for nitrite binding were determined as a pH value of 4; 0.5 wt.% concentration of PEI; and reaction time of 60 min. The ultrafiltration experiments of unmodified and modified PES020 commercial membranes were carried out. The productivity of modified membranes is higher than unmodified ones by 20–60 %, which compensates for a slight decrease in the retention coefficient in the process of nitrite removal. The retention coefficient of nitrites by this method is at least 70 %, which allows the effective use of this hybrid technology to remove nitrites from water in high concentrations.

Keywords: enhanced ultrafiltration; nitrite removal; membrane modification; polydopamine; membrane transport.

ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД НІТРИТІВ МЕТОДОМ ПОСИЛЕНОЇ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ

Вікторія В. Коновалова¹, Ганна А. Побігай¹, Анатолій Ф. Бурбан¹, Андрій В. Лапінський²¹Національний університет «Києво-Могилянська академія», вул. Сковороди, 2, Київ, 04070, Україна²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», пр. Берестейський, 37, Київ, 03056, Україна

Анотація

Комерційні поліетерсульфонові мембрани були модифіковані полідопаміном та поліакриловою кислотою з метою гідрофілізації поверхні та покращення їх транспортних властивостей і використувані в процесі вилучення нітритів. Вилучення нітритів з водних розчинів базується на їхній здатності зв'язуватись з аміногрупами водорозчинного полімеру поліетиленіміну (ПЕІ) в кислому середовищі. Утворений таким чином комплекс затримується на модифікованій мембрані в процесі посиленої ультрафільтрації. Морфологію та поверхневі властивості мембран досліджено методами СЕМ, АСМ, ІЧ-спектроскопії та електрокінетичного аналізу. Показано, що модифікування мембран приводить до зростання коефіцієнту масоперенесення в 1.65 разів та коефіцієнту водопроникності в 1.2 рази. Досліджено вплив рН, концентрації ПЕІ, присутності хлоридів та сульфатів на процес вилучення нітритів з розчинів в процесі ультрафільтрації. Розроблена гібридна технологія є ефективною для вилучення нітритів з води у високих концентраціях та демонструє високі значення коефіцієнтів затримування та продуктивності мембран.

Ключові слова: посилена ультрафільтрація; вилучення нітритів; модифікування мембран; полідопамін; транспортні властивості мембран.

*Corresponding author: e-mail: v.konovalova@ukma.edu.ua

© 2024 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v32i3.299283

Вступ

Забруднення ґрунтових вод нітритами та нітратами у високих концентраціях є поширеною екологічною проблемою. Надмірне використання азотних добрив у сільськогосподарських виробничих процесах, скидання стічних вод промисловості у відкриті водойми, а також відходи домогосподарств за відсутності централізованого водовідведення призводять до того, що велика кількість забруднюючих речовин потрапляє у ґрунтові води та водоносні горизонти [1–[4]].

Діючі стандарти питної води, встановлені Агентством з охорони навколишнього середовища США, складають 1 мг/л для нітритного азоту (NO_2^-), 10 мг/л для нітратного азоту (NO_3^-) і 10 мг/л для сумарної кількості NO_2^- і NO_3^- [5]. Всесвітня організація охорони здоров'я (ВООЗ) встановила рекомендовані значення для питної води 50 мг/л для NO_3^- , 3 мг/л (короткочасний вплив) і 0.2 мг/л (тривалий вплив) для NO_2^- [6]. Згідно з ДСТУ 7525:2014 ГДК для нітратів і нітритів становить 50 та 0.1 мг/л, відповідно.

Основним методом очищення природних вод від нітритів та нітратів є біологічний процес денітрифікації, в результаті якого денітрифікуючі бактерії, анаероби або облігатні аероби використовують нітрити та нітрати як термінальний акцептор електронів, перетворюючи їх на молекулярний азот [7]. Але в цьому випадку бактерії потребують також і донора електронів, яким є вуглецеве джерело живлення [8]. В ґрунтових водах зазвичай вміст органічних розчинених сполук недостатній для забезпечення повного перебігу процесу денітрифікації, що обмежує можливості водної екосистеми до самоочищення від нітритів та нітратів. Тому ґрунтові води для питного водоспоживання найчастіше очищують із використанням технологій, які базуються на фізико-хімічних методах: йонний обмін, електродіаліз, зворотний осмос, нанофільтрація [9–12]. Однак вони мають спільний недолік – одночасно із видаленням нітритів відбувається і повна або часткова демінералізація води.

Використання посиленої ультрафільтрації має ряд переваг перед традиційними методами очищення води – це менші затрати енергії, нижчі робочі тиски та на порядок вища продуктивність мембран [13–18]. Так, наприклад, посилена ультрафільтрація або поліелектролітна покращена

ультрафільтрація використовувалась для пом'якшення води [13] з використанням натрій полістиренсульфонату. Поліетеленімін використовували для видалення із води йонів ртуті та інших важких металів [14]. Полідіалілдиметил амонію хлорид та його похідні були застосовані як хелатуючі агенти для зв'язування та виділення з води нітратів [15] та арсенатів [16] в процесі посиленої ультрафільтрації. Для зв'язування йонів Cr (III) та Cr (VI) використовували натрію поліакрилат та поліетиленімін [17].

Актуальність даної роботи полягає у розробці економічно вигідного та простого методу видалення нітритів з ґрунтових вод методом посиленої ультрафільтрації. В основі методу – зв'язування нітритів з аміно-групами поліетиленіміну (ПЕІ) в кислому середовищі та подальшому їх вилученні за допомогою ультрафільтраційних мембран. ПЕІ є водорозчинним полікатионом, який часто застосовується як флокулянт в процесах очищення води, а також може вилучати з води не лише нітрити, а і, наприклад, важкі метали [19].

Однак процес ультрафільтрації полімерів має свої недоліки. Процес розділення та концентрування полімерів супроводжується ефектом концентраційної поляризації, що знижує продуктивність мембран та сприяє їх поверхнево забрудненню та зниженню терміну експлуатації [20; 21]. Тому в даній роботі ультрафільтраційні поліетерсульфонові мембрани були поверхнево модифіковані допаміном та поліакриловою кислотою для гідрофілізації їх поверхні, надання поверхні мембран заряду та покращення їх транспортних властивостей.

Матеріали та методи

Для ультрафільтраційного розділення використовували комерційні поліетерсульфонові (PES) мембрани Mucrodyn Nadir (Німеччина) з cut-off 20 кДа.

Модифікування мембран проводили з використанням комерційного розчину допаміну виробництва ТМ «Дарниця» з початковою концентрацією водного розчину 40 мг/мл, рН = 4; розчину поліакрилової кислоти (ПАК) з молекулярною масою (ММ) 5 кДа (Sigma-Aldrich) і концентрацією С = 0.5 мас% та 1-етил-3-(3-диметиламінопропіл)-карбодіміду (ЕДАК) (Sigma-Aldrich, США) як активуючого агенту утворення пептидного зв'язку.

Для приготування модельного розчину нітритів використовували натрію нітрит (Sigma-Aldrich, США) та розгалужений поліетиленімін (ПЕІ) (Sigma-Aldrich, США) з ММ 25 кДа для зв'язування нітрит йонів. Концентрацію ПЕІ змінювали від до 0.1 до 0.5 мас%. Величину рН модельного розчину корегували хлоридною кислотою та натрію гідроксидом.

Методика модифікування PES мембран

PES мембрани модифікували у дві стадії. На першій стадії полідопамін адсорбували на поверхні мембрани. Для цього мембрану поміщали в водний розчин допаміну з концентрацією 10 мг/мл таким чином, щоб з

модифікуючим розчином контактувала лише робоча поверхня мембрани. Для початку самополімеризації допаміну значення рН його розчину доводили до 8.0 за допомогою 0.1 М розчину КОН. Зразок мембрани витримували в комірці з допаміном за кімнатної температури протягом 20 годин. На другій стадії мембрану з адсорбованим полідопаміном витримували в 0.5 % розчині ПАК з додаванням ЕДАК протягом 2 годин за температури 20 °С. Після кожної стадії мембрану ретельно промивали дейонізованою водою.

Схема модифікування поверхні мембран представлена на рис. 1.

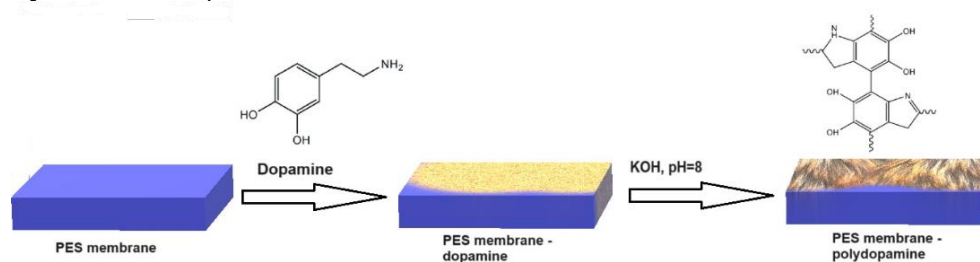


Рис. 1а. Імобілізація полідопаміну на поверхні поліетерсульфонової PES мембрани
Fig. 1 a. Polydopamine immobilization on the PES membrane surface

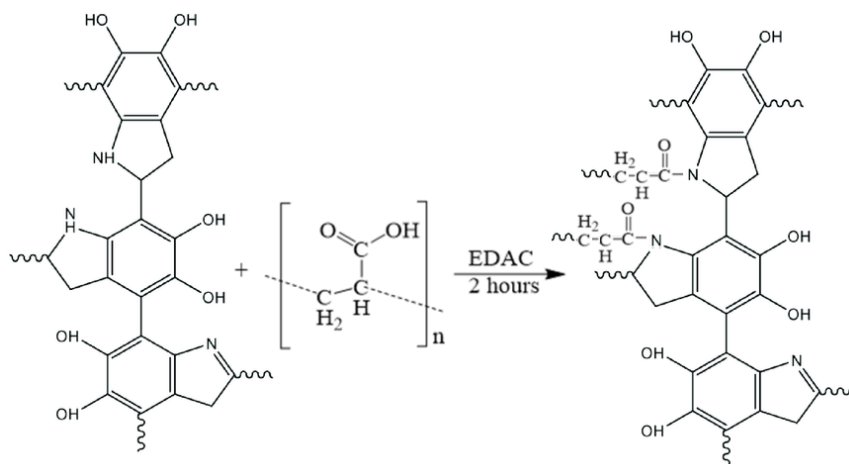


Рис. 1б. Прищеплення поліакрилової кислоти до мембрани з адсорбованим шаром полідопаміну
Fig. 1b. Polyacrylic acid attachment to the membrane surface with adsorbed polydopamine

Дослідження поверхневих властивостей модифікованих мембран

ІЧ-спектри були отримані в діапазоні хвильових чисел від 4000 cm^{-1} до 400 cm^{-1} за допомогою ІЧ-спектрометра Bruker Vertex 80v (Billerica, Массачусетс, США).

Для оцінки властивостей гідрофільності/гідрофобності мембран були проведені гоніометричні дослідження за допомогою гоніометра Biolin Scientific (Гетеборг, Швеція). Значення контактного кута змочування поверхні мембрани водою ($\gamma = 72.7 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$) отримували нанесенням краплі об'ємом 3 мкл. Кожне вимірювання

повторювали 10 разів за кімнатної температури і розраховували середні значення.

Середню і середньоквадратичну шорсткість поверхні мембрани оцінювали з використанням атомно-силової мікроскопії (АСМ) (Veeco, Digital Instrument, Велика Британія); досліджувана площа – 10 мкм x 10 мкм. Результати експериментів АСМ обробляли за допомогою програмного забезпечення NanoScope Analysis Software (1.40, Build R3Sr5.96909, 2013 Bruker Corporation).

Мікроструктурні зображення поверхні мембран отримували за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ), Quanta 3D FEG (FEI, Прага, Чеська Республіка). Перед експериментом мембранні плівки покривали наночаром золота товщиною 5 нм.

Для оцінки дзета-потенціалу та визначення ізоелектричної точки активної поверхні PES мембран використовували електрокінетичний аналізатор Surgrass3 (Anton Paar, Австрія). Експерименти проводили при різних значеннях рН. Величину рН контролювали рН-метром з точність до 0.1.

Транспортні характеристики мембран та ефективність вилучення нітритів досліджували в процесі ультрафільтрації в непроточному режимі з використанням циліндричної комірки Amicon 8200 (Millipore), внутрішній об'єм комірки 200 мл, площа робочої поверхні мембрани $34.6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Робочий тиск в комірці створювали за допомогою стисненого азоту та змінювали в межах від 0.5 до 4 бар. Комірка оснащена магнітною мішалкою, кількість обертів якої складала 350 грм. Початкова концентрація нітритів у модельних розчинах становила 100 мг/дм^3 .

Концентрацію нітритів у пермеаті вимірювали спектрофотометрично з використанням реактиву Грісса за довжини хвилі 520 нм.

Коефіцієнт затримування нітритів розраховували за формулою 1:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0}, \quad (1)$$

де C_0 – концентрація нітритів у початковому розчині, C – концентрація нітритів у пермеаті.

Результати та їх обговорення

Модифікування поліетерсульфонових мембран

Модифікування комерційних мембран зазвичай проводиться з метою гідрофілізації їх поверхні та надання поверхні певного заряду, що запобігає швидкому забрудненню поверхні за рахунок зниження ефекту концентраційної поляризації [22]. Так, мембрани PES020 модифікували полідопаміном з подальшим прищепленням ПАК. Полімеризація та іммобілізація допаміну на поверхні – простий та зручний метод закріплення реакційноздатних аміногруп майже на будь-якій поверхні, незалежно від хімічної природи [23].

Для підтвердження ефективного модифікування було проведено ряд фізичних методів дослідження: скануюча електронна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія, ІЧ-Фур'є спектроскопія, визначення дзета-потенціалів, оцінювання зміни гідрофільності поверхні мембран.

ІЧ-спектроскопія

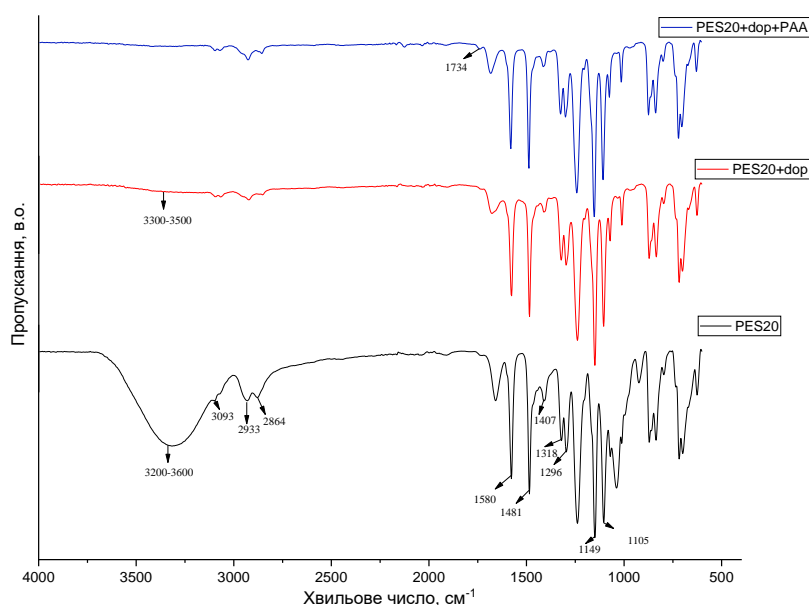


Рис. 2. ІЧ-Фур'є спектри: комерційної PES мембрани (чорним); PES мембрани, модифікованої допаміном (червоним); PES мембрани, модифікованої допаміном та ПАК (синій колір ліній)

Fig.2 IR-Fourier spectra: commercial PES membrane (black); PES of the dopamine-modified membrane (red); PES of the membrane modified by dopamine and PAA (blue color lines)

На кожному спектрі спостерігаються смуги поглинання, характерні для хімічної структури PES, а саме три важливі функціональні групи: ароматичне кільце, етерна і S=O групи. Наявність бензольних кілець демонструють три смуги поглинання в діапазоні від 1600 cm^{-1} до 1400 cm^{-1} : 1407 cm^{-1} , 1481 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} . Наявність ароматичного етеру було підтверджено завдяки наявності двох смуг поглинання за хвильових чисел 1296 cm^{-1} та 1318 cm^{-1} . Дві смуги поглинання 1105 cm^{-1} , 1149 cm^{-1} , що наявні у спектрах усіх трьох зразків, вказують на наявність сульфонові

групи. Крім того, спостерігаються смуги поглинання у діапазоні $2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$: смуги 2864 cm^{-1} , 2933 cm^{-1} , притамані валентним коливанням метильної групи, 3093 cm^{-1} – валентні коливання ароматичних C-H-зв'язків. На спектрах немодифікованої мембрани присутня широка смуга поглинання, що пояснюється присутністю гідроксильних груп у структурі поліетерсульфону. Значну ширину цієї смуги можна пояснити наявністю гідроксильних груп, які здатні до утворення водневих зв'язків з молекулами води.

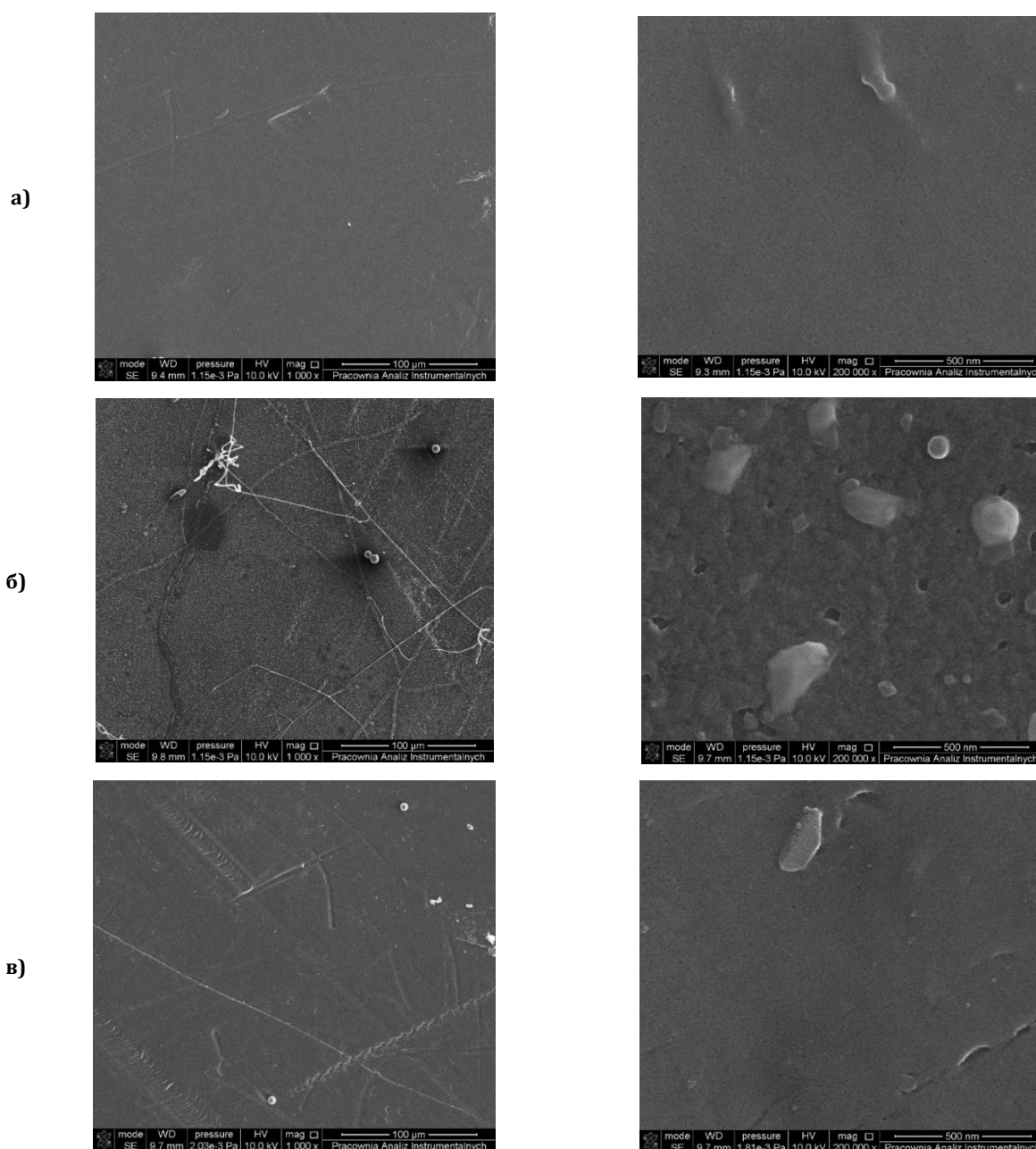


Рис 3. СЕМ-зображення: а) комерційної PES мембрани; б) PES мембрани, модифікованої допаміном; в) PES мембрани, модифікованої допаміном та ПАК

Fig.3. SEM images: a) commercial PES membrane; b) PES membrane modified by dopamine; c) PES membrane modified by dopamine and PAA

Аналіз спектрів свідчить, що після адсорбції допаміну на поверхні мембрани майже повністю зникає широка смуга поглинання в області 3200–3600 cm^{-1} , що пояснюється заміщенням гідроксильної групи на полідопамін. Разом з тим не спостерігається чіткої смуги поглинання, характерної для аміногрупи в діапазоні 3300–3500 cm^{-1} . Це можна пояснити тим, що полідопамін замінив не всі гідроксильні групи, і тому можливе перекривання смуг, характерних для аміногрупи та гідроксильної групи. Після прищеплення поліакрилової кислоти до поверхні спостерігається поява смуги

поглинання 1734 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням С=О групи.

Морфологія мембран

Досліджено морфологію мембран методом скануючої електронної мікроскопії (Рис. 3) та атомно-силової мікроскопії (Рис. 4).

Отримані СЕМ-зображення демонструють зміну морфології мембран. Після іммобілізації допаміну спостерігається поява вкраплень самополімеризованого полідопаміну на поверхні, що підтверджує його іммобілізацію. Поліакрилова кислота, хімічно зв'язуючись з полідопаміном, утворює однорідне покриття на мембранній поверхні.

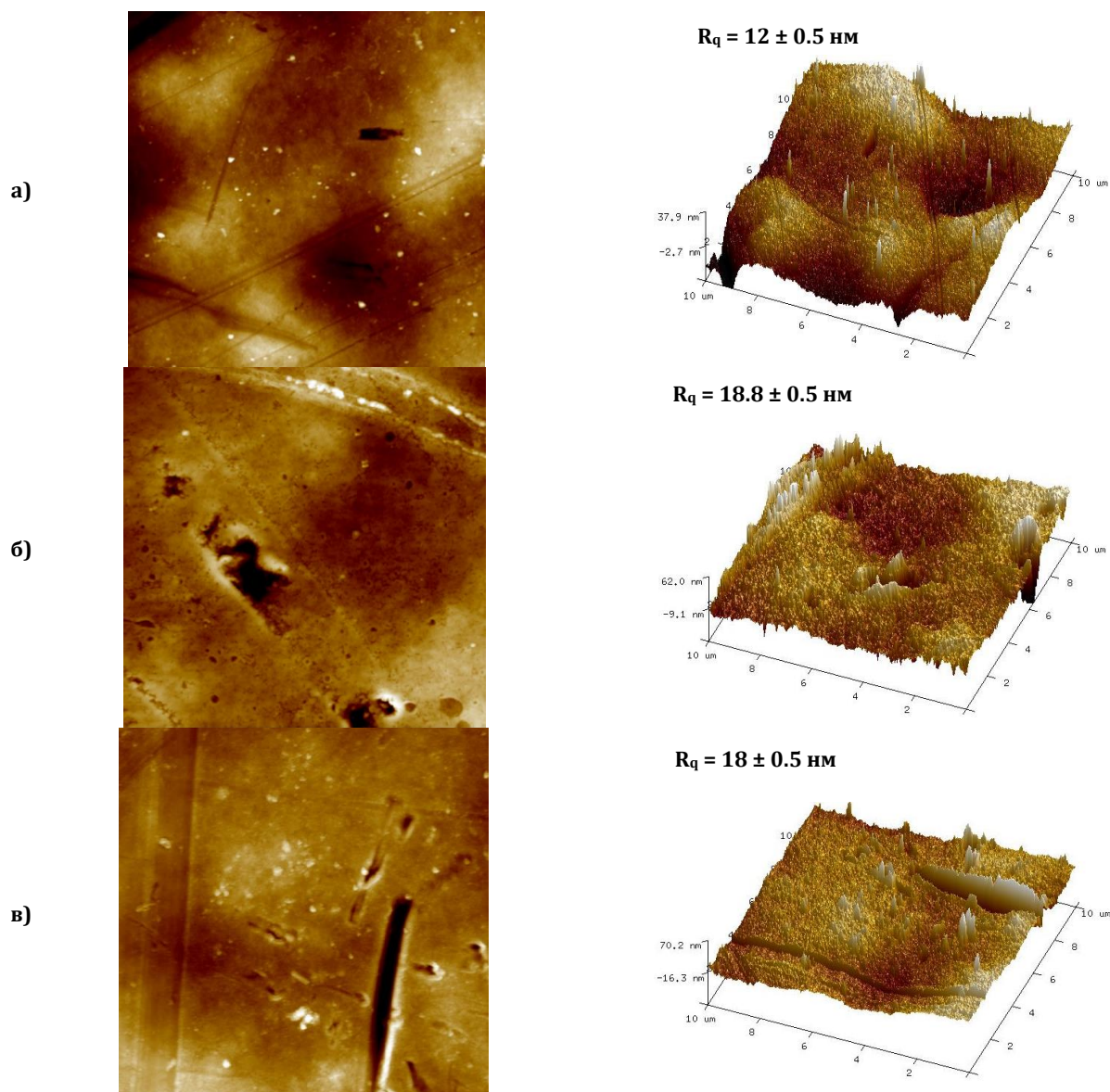


Рис. 4. AFM-зображення: а) комерційної PES мембрани; б) PES мембрани, модифікованої допаміном; в) PES мембрани, модифікованої допаміном та ПАК

Fig. 4. AFM images of: a) commercial PES membrane; b) PES membrane modified by dopamine; c) PES membrane modified by dopamine and PAA

За допомогою атомно-силової мікроскопії визначено зміну параметрів шорсткості

мембран на кожному етапі модифікування. Як видно з рис. 4б, адсорбція полідопаміну на

поверхні мембрани збільшує її коефіцієнт шорсткості (R_q) з 12 до 18.8 нм. А отже, полідопамін адсорбується на поверхні досить нерівномірно, що узгоджується із СЕМ-зображеннями. Після прищеплення

поліакрилової кислоти спостерігається незначне зменшення коефіцієнту шорсткості мембранної поверхні до 18 нм.

Дослідження електрокінетичного потенціалу поверхні мембран

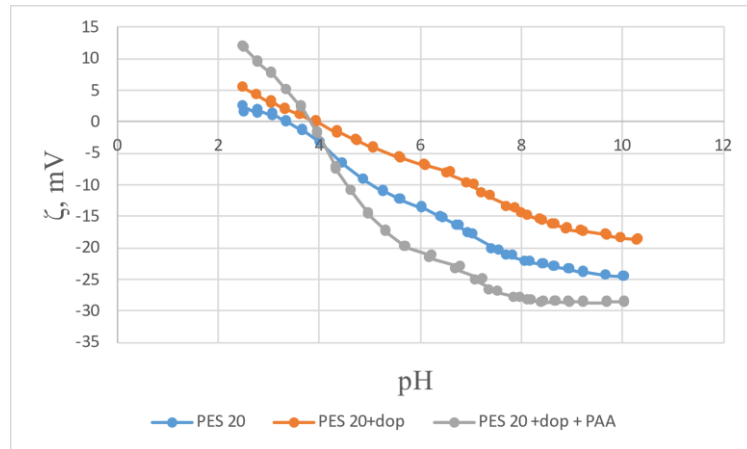


Рис. 5. Зміна дзета-потенціалу поверхні мембран в залежності від рН
Fig. 5. Zeta potential of the membrane surface vs pH

Як видно з рис. 5, на кожному етапі модифікування положення ізоелектричної точки зміщується, що пояснюється появою нових функціональних груп. Так, комерційна PES мембрана характеризується негативним дзета-потенціалом поверхні та має ізоелектричну точку за значення рН 3.3. Імобілізація полідопаміну зміщує ізоелектричну точку в бік лужного середовища через появу аміногруп. Прищеплення ж поліакрилової кислоти збільшує негативний заряд на поверхні мембрани, і зміщує ізоелектричну точку до

значення рН = 3.8 за рахунок вільних карбоксильних груп. Крім того, для мембрани, модифікованої ПАК, зміна дзета-потенціалу в залежності від рН є найбільш вираженою.

Транспортні характеристики модифікованих мембран

Модифікування промислової мембрани допаміном та поліакриловою кислотою передбачає збільшення її гідрофільності. Для дослідження зміни характеристик поверхні мембран визначено кути змочування (Рис. 6.) та коефіцієнт водопроникності (Рис. 7) на кожному етапі модифікування.

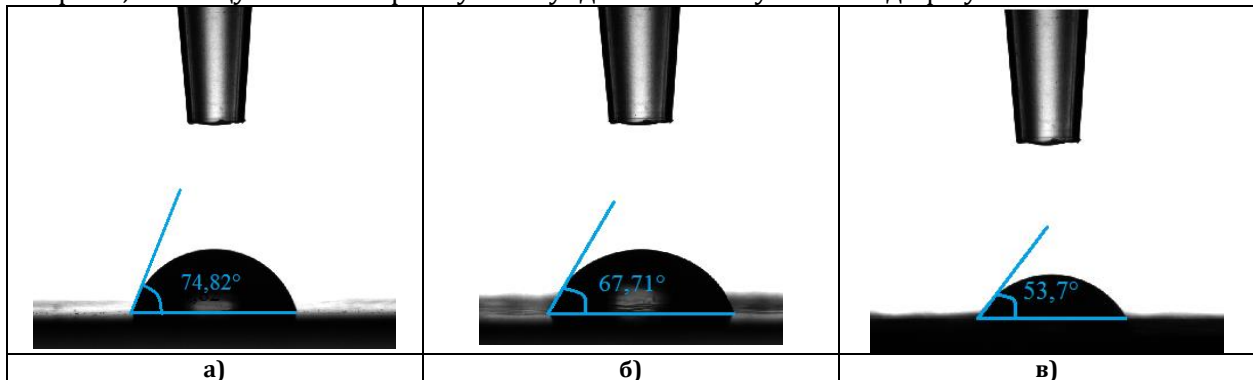


Рис. 6. Кут змочування мембран: а) PES мембрани; б) PES мембрани, модифікованої допаміном; в) PES мембрани, модифікованої допаміном та ПАК

Fig. 6. Membrane wetting angle: a) PES membrane; b) PES membrane modified by dopamine; c) PES membrane modified by dopamine and PAA

Як видно з рис. 6, адсорбція полідопаміну на поверхні PES мембрани призводить до зменшення величини крайового кута змочування мембрани водою, що можна пояснити зростанням гідрофільності її поверхні. Подальше прищеплення поліакрилової кислоти спричиняє подальше

зменшення кута змочування за рахунок появи карбоксильних груп на поверхні мембрани.

Коефіцієнт водопроникності мембран визначено на кожному етапі модифікування як кут нахилу залежності об'ємного потоку води через мембрану від прикладеного тиску.

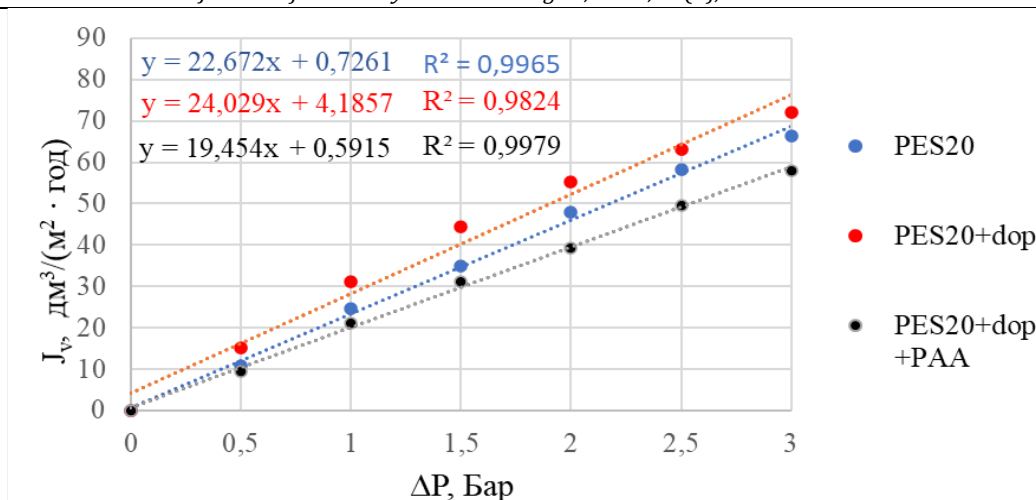


Рис 7. Залежність об'ємного потоку води від прикладеного тиску

Fig.7. Water flux vs applied pressure

Лінійні залежності (рис. 7) демонструють, що коефіцієнт водопроникності (L_p) немодифікованої мембрани становить $22.67 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{бар})$. Іммобілізація полідопаміну на поверхні мембрани приводить до зростання L_p до $24.03 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{бар})$ за рахунок збільшення гідрофільності поверхні. Прищеплення поліакрилової кислоти до поверхні мембрани за рахунок утворення пептидного зв'язку між функціональними групами полідопаміну та ПАК зменшує коефіцієнт водопроникності до $19.45 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{бар})$ через зростання

гідродинамічного опору поверхні мембрани за рахунок прищеплення додаткового селективного шару.

Дослідження процесу вилучення нітритів методом посиленої ультрафільтрації

В основу методу вилучення нітритів із водних розчинів за допомогою посиленої ультрафільтрації покладено ідею їх зв'язування з поліетиленіміном (ПЕІ). В кислому середовищі нітрити вступають в реакцію з аміногрупами ПЕІ і таким чином затримуються разом з поліетиленіміном ультрафільтраційними мембранами (рис. 8).

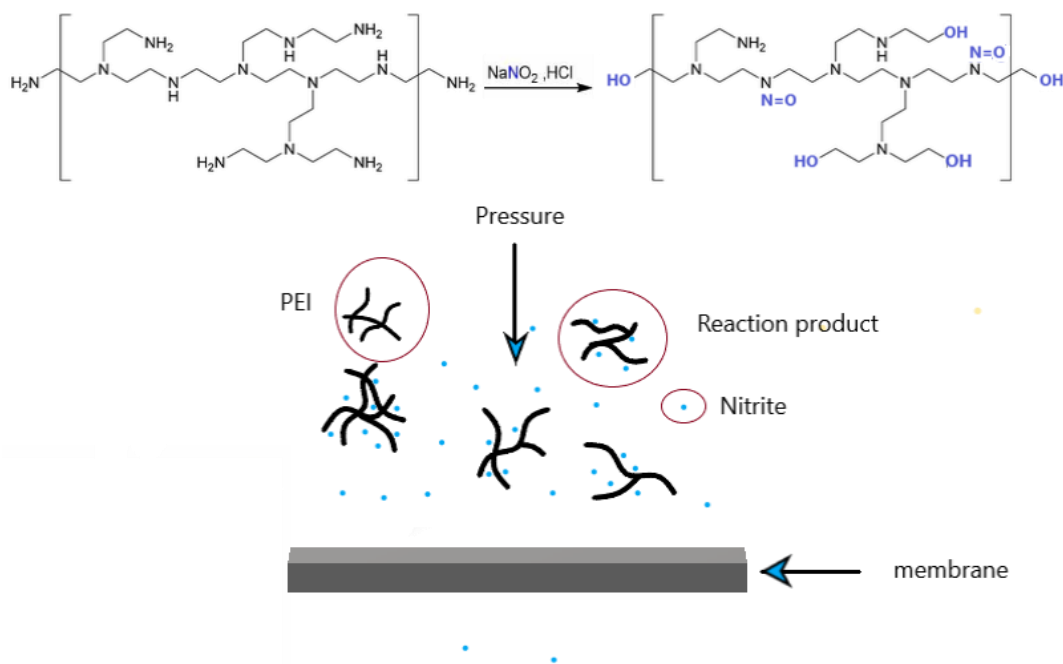


Рис. 8. Схема зв'язуванню нітритів з ПЕІ та затримування в процесі посиленої ультрафільтрації

Fig.8. Scheme of binding of nitrites with PEI and retention in the process of enhanced ultrafiltration

Для дослідження процесу очищення водного розчину нітритів необхідно підібрати

оптимальні умови, що будуть забезпечувати найвищий коефіцієнт затримування. Для

визначення параметрів процесу було визначено залежності коефіцієнту затримувannya від тиску за різних концентрацій ПЕІ, а також залежності коефіцієнту затримувannya нїтритів від рН розчину та концентрації ПЕІ. Дані досліджень приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Коефіцієнти затримувannya нїтритів на немодифікованих мембранах PES020 в залежності від тиску, рН розчину та концентрації ПЕІ. Початкова концентрація нїтритів 100 мг/дм³

Table 1

Nitrite retention coefficients for unmodified PES020 membranes depending on pressure, solution pH and PEI concentration. The initial concentration of nitrites is 100 mg/dm³

ΔP, Бар	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	C(ПЕІ)=0,1%
R, %	82±2	80±3	79±3	84±2	80±2	78±3	pH = 4
pH	2	3	4	5	6	7 i 8	ΔP=2 бар
R, %	95±4	81±2	79±2	67±3	42±3	23±4	C(ПЕІ)=0,1%
C(ПЕІ), %	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5		ΔP=2 бар
R, %	80±2	89±2	90±2	90±2	92±2		pH = 4

Як видно з наведених в таблиці даних, коефіцієнт затримувannya нїтритів майже не залежить від тиску та демонструє високі значення вилучення нїтритів – до 84 ± 2 % – за рН 4. Проте, під дією високих тисків можливе зменшення коефіцієнту затримувannya полімеру, пов'язане з ефектом деформації і орієнтації полімеру під впливом трансмембранного потоку [24].

Коефіцієнт затримувannya досліджуваних речовин звлежить від рН середовища. Так, за значення рН = 2 коефіцієнт затримувannya становить 95 ± 4 %, а за величин рН = 7 та 8 зменшується до 23 %. Оскільки нїтрити в розчині існують у вигляді солей, то у сильно кислому середовищі утворюється більша кількість нїтритної кислоти, яка вступає у реакцію з поліетиленіміном. За рахунок зв'язування нїтритів з високомолекулярним поліетиленіміном і відбувається процес очищення водних розчинів від нїтритів. Проте для наступних досліджень обрано рН = 4, оскільки таке значення забезпечує високий коефіцієнт затримувannya та дозволяє легко відновити рН води до нейтрального значення, використавши мінімальну кількість реагентів. Також ступінь вилучення нїтритів збільшується з ростом концентрації поліетиленіміну до 0.5 % за рахунок збільшення концентрації аміногруп.

Отже, визначивши вплив різних параметрів на процес очищення води від нїтритів за допомогою комерційної поліетерсульфонової мембрани з cut-off 20 кДа, обрано оптимальні

умови для видалення нїтритів: ΔP = 2 Бар, рН = 4, а також підтверджено, що, збільшуючи концентрацію поліетиленіміну, можливо підвищити коефіцієнт затримувannya.

За значеннями об'ємного потоку розчину ПЕІ в процесі ультрафільтрації через немодифіковану та модифіковану мембрани в залежності від прикладеного тиску та концентрації ПЕІ визначені коефіцієнти масоперенесення (рис. 9). Величини продуктивності немодифікованої та модифікованої мембран демонструють збільшення об'ємного потоку після модифікування мембран і його залежність від зміни концентрації поліетиленіміну. Так, для C_{ПЕІ} = 0.1 % спостерігається зростання потоку на 63 %, для C_{ПЕІ} = 0.2 % – на 58 %, для C_{ПЕІ} = 0.3 % – на 46 %, для C_{ПЕІ} = 0.4 % – на 41 %, для C_{ПЕІ} = 0.5 % – на 19 %.

Як видно з рис. 9, для мембрани, модифікованої допаміном та поліакриловою кислотою, коефіцієнт масоперенесення $k = 4.55 \cdot 10^{-6}$ м/с, тоді як для комерційної мембрани $k = 1.72 \cdot 10^{-6}$ м/с. А отже, після адсорбції полідопаміну та прищеплення поліакрилової кислоти на поверхні мембрани коефіцієнт масоперенесення зростає у 2.65 рази. Зростання коефіцієнту масоперенесення пов'язане зі зміною гідрофільно-гідрофобного балансу поверхні мембрани та, як результат, зменшення впливу концентраційної поляризації за прикладання тиску [24].

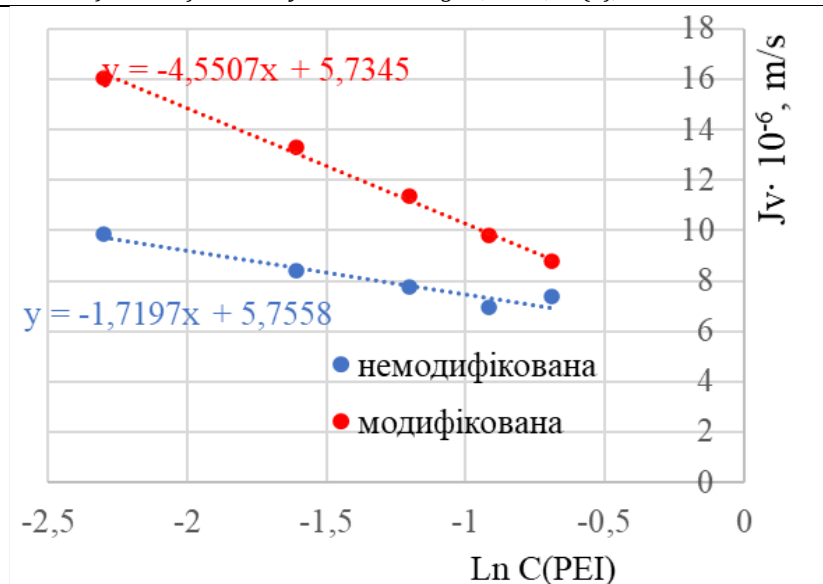


Рис. 9. Визначення коефіцієнту масоперенесення для немодифікованої та модифікованої мембран
Fig.9. Determination of the mass transfer coefficient for unmodified and modified membranes

Ефективність видалення нітритів на модифікованих мембранах підтверджують дані, приведені на рис. 10.

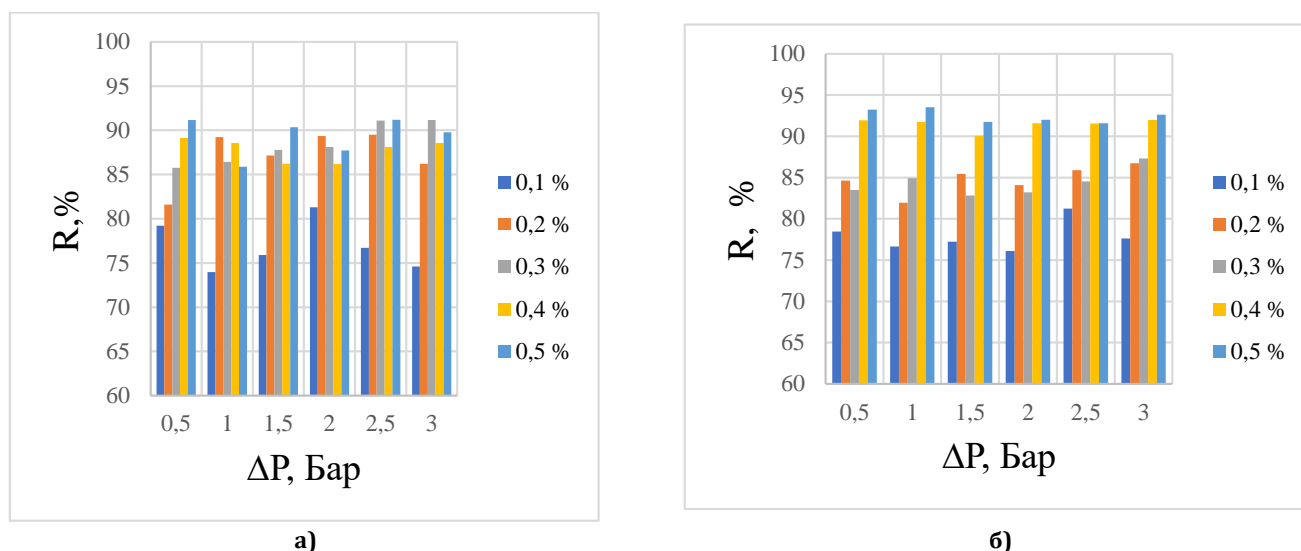


Рис. 10. Залежність коефіцієнту затримування нітритів від тиску за різних концентрацій PEI для немодифікованої (а) та модифікованої (б) мембран
Fig. 10. Dependence of the nitrite retention coefficient on pressure at different concentrations of PEI for unmodified (a) and modified (b) membranes

Залежності коефіцієнтів затримування від тиску (рис. 10), демонструють для модифікованої мембрани значно вищі значення, що майже не залежать від прикладеного тиску. А для немодифікованої мембрани характерна стрибкоподібна зміна затримуючої здатності зі зміною тиску. Покращення коефіцієнту затримування зі збільшенням концентрації поліетиленіміну має передбачуваний характер, що

пояснюється більшою кількістю зв'язаних нітритів у розчині.

Наявність у воді інших аніонів, а особливо хлоридів та сульфатів, часто впливає на селективність вилучення нітратів та нітритів [25]. Проведено експериментальне визначення впливу наявності сульфатів та хлоридів у водних розчинах на коефіцієнт затримування нітритів в процесі ультрафільтрації. Отримані результати представлені у таблиці 2.

Коефіцієнти затримування нітритів на модифікованих та немодифікованих мембранах PES020 в залежності від концентрації хлоридів та сульфатів. Початкова концентрація нітритів 100 мг/дм³

Table 2

Nitrite retention coefficients for modified and unmodified PES020 membranes depending on the concentration of chlorides and sulfates. The initial concentration of nitrites is 100 mg/dm³

№	Йон	С йонів у розчині, мг/дм ³	R, % PES	R, % PES-доп	R, % PES-доп-ПАК
1	розчин без вмісту сторонніх йонів		90 ± 5	90 ± 5	92 ± 5
2	Cl ⁻	350	67 ± 5	86 ± 5	72 ± 5
3		500	62 ± 5	78 ± 5	27 ± 5
4		350	64 ± 5	89 ± 5	68 ± 5
5	(SO ₄) ²⁻	500	56 ± 5	86 ± 5	65 ± 5
6		350 + 350	73 ± 5	87 ± 5	60 ± 5
7		350 + 500	73 ± 5	87 ± 5	56 ± 5
8	Cl ⁻ + (SO ₄) ²⁻	500 + 500	76 ± 5	81 ± 5	53 ± 5
9		500 + 350	70 ± 5	87 ± 5	57 ± 5

Умови визначення: С_{поч} NO₂⁻ = 100 мг/дм³, С_{ПЕІ} = 0.5%, рН = 4, ω = 350 об/хв.

Як видно з отриманих результатів, наявність солей має вплив на коефіцієнт затримування, що пов'язане зі зміною йонної сили розчину. Так, за значення рН = 4 поліетиленімін протонований, що супроводжується розгортанням полімерного ланцюга і, як результат, більша кількість аміногруп стає стерично доступною для зв'язування нітритів. Додавання солей-електролітів зменшує поліелектролітний ефект та впливає на конформацію поліетиленіміну, тому більшість вторинних аміногруп стають недоступними для нітритів. Крім того, додавання солей-електролітів зменшує дзета-потенціал поверхні мембрани, і як результат, коефіцієнт затримування знижується за рахунок зменшення сил електростатичного відштовхування. Це підтверджують результати затримування нітритів на мембрані, модифікованій лише допаміном, для якої коефіцієнт затримування вищий, ніж для мембрани, модифікованої ПАК. Мембрана, модифікована полідопаміном, має більш позитивний заряд поверхні, що сприяє електростатичному відштовхуванню протонованого ПЕІ від поверхні мембрани, і як результат, зростанню коефіцієнту затримування.

Висновки

Досліджено процес вилучення з води нітритів методом посиленої ультрафільтрації за рахунок їх зв'язування з водорозчинним поліетиленіміном з використанням комерційних поліетерсульфоновоїх мембран та мембран, модифікованих допаміном і поліакриловою кислотою. Досліджено вплив рН середовища та концентрації

поліетиленіміну (ПЕІ) на процес зв'язування нітритів із водних розчинів. Визначено оптимальні умови зв'язування нітритів: рН = 4 та концентрація ПЕІ = 0.5 %, час зв'язування 60 хв.

Поверхню поліетерсульфоновоїх мембран модифікували з використанням допаміну та поліакрилової кислоти для надання їй заряду, збільшення коефіцієнту водопроникності та покращення транспортних властивостей. Встановлено умови модифікування: концентрація розчину допаміну 10 мг/мл, рН = 8, T = 298 К, тривалість модифікування 20 год, концентрація поліакрилової кислоти 0.5 %, T = 298 К, тривалість модифікування 2 год в присутності ЕДАК. Ефективність модифікування, наявність нових функціональних груп та зміну морфології поверхні в результаті модифікування підтверджено методом інфрачервоної спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії та атомно-силової мікроскопії. Досліджено зміну дзета-потенціалу поверхні мембрани до та після модифікування.

Проведено порівняння транспортних властивостей немодифікованих та модифікованих промислових мембран PES020 у процесі ультрафільтрації. Продуктивність модифікованих мембран вища, ніж немодифікованих, на 20 – 60 %, що може компенсувати незначне зниження коефіцієнту затримування у процесі вилучення нітритів. Коефіцієнт масоперенесення зростає у 2.65 разів для модифікованої мембрани в порівнянні з немодифікованою. Коефіцієнт затримання нітритів за даним методом складає не менше 70 %, що дозволяє ефективно використовувати дану гібридну

технологію для вилучення нітритів з води в високих концентраціях.

Робота проведена за підтримки проєкту № 2707п, що фінансується Міністерством освіти

і науки України (Наказ МОН України від 27.12.2023 №1572).

This work was supported by a grant from the Simons Foundation (Grant Number, Awardee Initials),” Award ID: 1030285 (2023)

References

- [1] Mendow, G., Grosso, C. I., Sánchez, A., Querini, C. A. (2017). Hybrid process for the purification of water contaminated with nitrites: Ion exchange plus catalytic reduction. *Chem. Eng. Res. Des.*, 125, 348–360. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.07.019>
- [2] Xiang, X., Wang, J., Liu, Q., Peng, M., Zhao, Y., Li, Q., Tang, A.; Liu, Y., Liu, H.-B. (2021). Fabrication of PVDF/CdS/Bi₂S₃/Bi₂MoO₆ and Bacillus/PVA hybrid membrane for efficient removal of nitrite. *Sep. Purif. Technol.*, 275, 119195. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119195>
- [3] Ladychenko, V., Yara, O., Golovko, L., Serediuk, V. (2019). Groundwater Management in Ukraine and the EU. *European Journal of Sustainable Development*, 8, 1, 31-39 <https://doi.org/10.14207/ejsd.2019.v8n1p31>
- [4] Wadnerkar, P.D., Andrews, L., Wong, W.W., Chen, X., Correa, R.E., White, S., Cook, P.L., Sanders, C.J., Santos, I.R. (2021). Land use and episodic rainfall as drivers of nitrogen exports in subtropical rivers: Insights from $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ and ^{222}Rn . *Sci. Total. Environ.*, 758, 143669. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143669>
- [5] US Environmental Protection Agency. *National primary drinking water regulations*, (2009). https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-06/documents/npwdr_complete_table.pdf
- [6] World Health Organization, and WHO (2004), *Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization*, Vol. 1. <https://iris.who.int/handle/10665/42852>
- [7] Feng L., Yang J., Yu H., Lan Z., Ye X., Yang G., Yang Q., Zhou J. (2020). Response of denitrifying community, denitrification genes and antibiotic resistance genes to oxytetracycline stress in polycaprolactone supported solid-phase denitrification reactor. *Bioresour. Technol.*, 308, 123274. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123274>
- [8] Li X., Li X., Li C., Li N., Zou P., Gao X., Cao Q. (2006). Nitrogen removal performances and metabolic mechanisms of denitrification systems using different volatile fatty acids as external carbon sources. *Chem. Eng. J.*, 474, 145998. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145998>
- [9] Shen Z., Fang M., Tang L., Shi J., Wang W. (2024), Pd/Cu bimetallic nano-catalyst supported on anion exchange resin (A520E) for nitrate removal from water: High property and stability. *Environ. Res.*, 241, 117616 <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117616>
- [10] Epsztein R., Nir O., Lahav O., Green M. (2015), Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration–reverse osmosis filtration scheme. *Chem. Eng. J.*, 279, 372–378. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.010> **Get rights and content**
- [11] Popova A., Rattanakom R., Yu Z.-Q., Li Z., Nakagawa K., Fujioka T. (2023), Evaluating the potential of nanofiltration membranes for removing ammonium, nitrate, and nitrite in drinking water sources. *Water Res.* 244, 120484. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120484>
- [12] Shi, Y., Wang, J., Wan H., Wan, D., Wang, Y., Li, Y. (2023), Effective removal of nitrate in water by continuous-flow electro-dialysis ion exchange membrane bioreactor (CF-EDIMB): Performance optimization and microbial analysis. *Chemosphere*, 341, 139880. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139880>
- [13] Tabatabai, A., Scamehorn, J.F., Christian, S.D. (1995), Economic feasibility study of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration (PEUF) for water softening. *J. Membr. Sci.*, 100, 193–207. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00220-S](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00220-S)
- [14] Rodriguez Pastof M.; Samper-Vidalb E.; Varo Galvhnb P.; Prats Ricoa D. (2003), Analysis of the variation in the permeate flux and of the efficiency of the recovery of mercury by polyelectrolyte enhanced ultrafiltration (PE-UF). *Desalination*, 151, 247–251. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)01017-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)01017-2)
- [15] Zhua X., Choob K.-H.; Park J.-M. (2021), Nitrate removal from contaminated water using polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration. *Desalination.*, 193, 350–360 <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.06.067>
- [16] Santoro, S., Timpano, P., Avci, A. H., Argurio, P., Chidichimo, F., De Biase, M., Straface, S., Curcio, E. (2021). An integrated membrane distillation, photocatalysis and polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration process for arsenic remediation at point-of-use. *Desalination.*, 520, 115378. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115378>
- [17] Abdallah, S., Abu-Khader, M. M., Badran, O. (2009), Effect of various absorbing materials on the thermal performance of solar stills. *Desalination.*, 242, 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.036>
- [18] Mondal, S., Ben Mlouka, S., Dhahbi, M., De, S. (2011), A physico-chemical model for polyelectrolyte enhanced ultrafiltration. *J. Membr. Sci.*, 376, 142–152. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.011>
- [19] Bodzek, M., Korus, I., Loska, K. (1999), Application of the hybrid complexation - ultrafiltration process for removal of metal ions from galvanic wastewater. *Desalination.*, 121, 117–121. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(99\)00012-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(99)00012-0)
- [20] Roa, K., Boulett, A., Sanchez, J. (2023). Removal of Cr(VI) by ultrafiltration enhanced by a cellulose-based soluble polymer. *Journal of Water Process Engineering.*, 103478. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103478>
- [21] Oyarce, E., Butter, B., Sánchez, J. (2023). Polyelectrolytes applied to remove methylene blue and methyl orange dyes from water via polymer-enhanced ultrafiltration. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 106297. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106297>
- [22] Bubela, H., Konovalova, V., Kujawa, J., Kolesnyk, I., Burban, A., Kujawski, W. (2023). Enhancing of transport parameters and antifouling properties of PVDF membranes modified with Fe₃O₄ nanoparticles in the process of proteins fractionation, *Sep. Purif. Technol.*, 325, 124573. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124573>
- [23] Chang, Z., Ting, L., Jing, L., Sum, Ya. (2023). Insight into polydopamine coating on microfiltration membrane

-
- with controlled surface pore size for enhanced membrane rejection *Polymer*, 287, 126446. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126446>
- [24] Konovalova, V., Kolesnyk, I., Burbán A.; Kujawski, W., Knozowska, K., Kujawa, J. (2019). Improvement of separation and transport performance of ultrafiltration membranes by magnetically active nanolayer. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 569, 67-77. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.02.061>
- [25] Okyere Abayie, S., Leiviskä, T. (2022). Removal of nitrate from underground mine waters using selective ion exchange resins, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 108642 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108642>